

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C01B 33/16, C04B 14/06 // 30/00, 14:06	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/03017 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. Januar 1997 (30.01.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/02894 (22) Internationales Anmeldedatum: 2. Juli 1996 (02.07.96) (30) Prioritätsdaten: 195 25 021.4 10. Juli 1995 (10.07.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brünigstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHWERTFEGER, Fritz [DE/DE]; Rauenthaler Weg 32, D-60529 Frankfurt am Main (DE). ZIMMERMANN, Andreas [DE/DE]; Im Dürren Kopf 27a, D-64347 Griesheim (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: PROCESS FOR PREPARING ORGANICALLY MODIFIED AEROGELS AND USE THEREOF (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ORGANISCH MODIFIZIERTEN AEROGELN UND DEREN VERWENDUNG (57) Abstract <p>The invention concerns a process for preparing organically modified aerogels, in which: a) a silicate-like lyogel or hydrogel is prepared; b) optionally the gel prepared in step a) is subjected to complete or partial conversion of the solvent into an organic solvent; c) the gel obtained in step a) or b) is reacted with at least one silylation agent; d) optionally the silylated gel obtained in step c) is washed with an organic solvent; and e) the gel obtained in step c) or d) is dried subcritically. The invention further concerns the use of these aerogels.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen, bei dem man a) ein silikatisches Lyogel oder Hydrogel vorlegt, b) gegebenenfalls das in Schritt a) hergestellte Gel einem ganz oder teilweisen Lösungsmitteltausch zu einem organischen Lösungsmittel unterwirft, c) das in Schritt a) oder b) erhaltene Gel mit mindestens einem Silylierungsmittel umsetzt, d) gegebenenfalls das in Schritt c) erhaltene silylierte Gel mit einem organischen Lösungsmittel wäscht, und e) das in Schritt c) oder d) erhaltene Gel unterkritisch trocknet; und deren Verwendung.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten SiO_2 -Aerogelen und deren Verwendung.

Aerogele, insbesondere solche mit Porositäten über 60% und Dichten unter $0,6 \text{ g/cm}^3$, weisen eine äußerst geringe thermische Leitfähigkeit auf und finden deshalb Anwendung als Wärmeisulationsmaterial wie z. B. in der EP-A-0 171 722 beschrieben.

Aerogele im weiteren Sinn, d.h. im Sinne von "Gel mit Luft als Dispersionsmittel", werden durch Trocknung eines geeigneten Gels hergestellt. Unter den Begriff "Aerogel" in diesem Sinne, fallen Aerogele im engeren Sinne, Xerogele und Kryogele. Dabei wird ein getrocknetes Gel als Aerogel im engeren Sinn bezeichnet, wenn die Flüssigkeit des Gels bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur und ausgehend von Drücken oberhalb des kritischen Druckes entfernt wird. Wird die Flüssigkeit des Gels dagegen unterkritisch, beispielsweise unter Bildung einer Flüssig-Dampf-Grenzphase entfernt, dann bezeichnet man das entstandene Gel vielfach auch als Xerogel. Es ist anzumerken, daß es sich bei den erfindungsgemäßen Gelen um Aerogele, im Sinne von Gel mit Luft als Dispersionsmittel handelt. Da diese Gele durch unterkritische Trocknung hergestellt werden, könnten sie aber auch als Xerogele bezeichnet werden.

SiO_2 -Aerogele können beispielsweise durch saure Hydrolyse von Tetraethylorthosilikat in Ethanol hergestellt werden. Bei der Hydrolyse entsteht ein Gel, dessen Struktur unter anderem durch die Temperatur, den pH-Wert und die Dauer des Gelierprozesses bestimmt wird. Jedoch kollabiert die Gelstruktur

im allgemeinen bei der Trocknung der nassen Gele, da die bei der Trocknung auftretenden Kapillarkräfte extrem groß sind. Der Gelkollaps kann dadurch verhindert werden, daß die Trocknung oberhalb der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes des Lösungsmittels durchgeführt wird. Da in diesem Bereich die Phasengrenze flüssig/gasförmig verschwindet, entfallen auch die Kapillarkräfte und das Gel verändert sich während der Trocknung nicht, d. h. es tritt auch kein Schrumpfen des Gels während der Trocknung auf. Auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren sind z. B. aus der EP-A-0 396 076 oder der WO 92/03378 bekannt. Diese Technik erfordert aber, beispielsweise bei der Verwendung von Ethanol, eine Temperatur von etwa 240°C und Drücke von über 60 bar. Der Austausch von Ethanol gegen CO₂ vor der Trocknung erniedrigt zwar die Trocknungstemperatur auf ca. 30°C, der benötigte Druck liegt dann aber bei über 70 bar.

Eine Alternative zu obiger Trocknung bietet ein Verfahren zur unterkritischen Trocknung von SiO₂-Gelen, wenn diese vor der Trocknung mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt werden. Das SiO₂-Gel kann dabei beispielsweise durch saure Hydrolyse von Tetraalkoxysilanen, bevorzugt Tetraethoxysilan (TEOS), in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, bevorzugt Ethanol, mittels Wasser erhalten werden. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei aufgrund ihrer Reaktivität bevorzugt Methylchlorsilane (Me_{4-n}SiCl_n mit n = 1 bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte SiO₂-Gel kann anschließend aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Damit können Aerogele mit Dichten unter 0,4 g/cm³ und Porositäten über 60% erreicht werden.

Das auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren wird ausführlich in der WO 94/25149 beschrieben.

Die oben beschriebenen Gele können darüber hinaus vor der Trocknung in der alkohol-wässrigen Lösung mit Tetraalkoxysilanen versetzt und gealtert werden, um die Gelnetzwerkstärke zu erhöhen, wie z. B. in der WO 92/20623 offenbart.

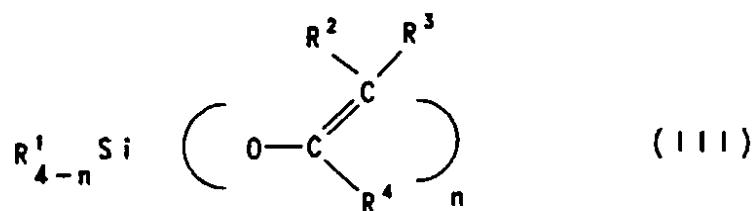
Die bei den oben beschriebenen Verfahren als Ausgangsmaterialien verwendeten Tetraalkoxysilane stellen jedoch einen außerordentlich hohen Kostenfaktor dar.

Eine erhebliche Kostensenkung kann durch die Verwendung von Wasserglas als Ausgangsmaterial für die Herstellung der SiO_2 -Gele erreicht werden. Dazu kann beispielsweise aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe eines Ionenaustauscherharzes eine Kieselsäure hergestellt werden, die durch Zugabe einer Base zu einem SiO_2 -Gel polykondensiert. Nach Austausch des wäßrigen Mediums gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird dann in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei aufgrund ihrer Reaktivität ebenfalls bevorzugt Methylchlorsilane ($\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$ mit $n = 1$ bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte SiO_2 -Gel kann anschließend ebenfalls aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Das auf dieser Technik basierende Herstellungsverfahren ist aus der DE-A-4 342 548 bekannt.

Jedoch fallen bei der Silylierung mittels chlorhaltiger Silylierungsmittel zwangsläufig in sehr großen Mengen Hydrogenchlorid (HCl) sowie eine Vielzahl damit verbundener Nebenprodukte an. Die durch die Entstehung sehr großer Mengen Hydrogenchlorid (HCl) notwendigen besonders korrosionsbeständigen Produktionsanlagen sind sehr teuer. Das mit der Entstehung sehr großer Mengen an HCl-Gas verbundene Sicherheitsrisiko bedarf noch zusätzlich einer sehr aufwendigen Technik und ist damit ebenfalls sehr kostenintensiv.

Eine Alternative zu der oben beschriebenen Silylierung mittels

Methylchlorsilanen ($\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$ mit $n = 1$ bis 3) stellt die Verwendung chlorfreier Silylierungsmittel der allgemeinen Formel III dar:



wobei R^1 gleich oder verschieden, ein linearer oder verzweigter C_1 - C_6 -Alkyl-Rest, ein Cyclohexyl-Rest oder Phenyl-Rest ist,
 R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden, Wasserstoff-Atome, lineare oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkyl-Reste, Cyclohexyl-Reste oder Phenyl-Reste sind, und $n = 1, 2$ oder 3 ist.

Ein Vertreter dieser Silylierungsmittel ist das Isopropenoxytrimethylsilan. Es spaltet bei der Silylierung Aceton als einziges Nebenprodukt ab. Dadurch läßt sich die Entstehung von Hydrogenchlorid (HCl) und das damit verbundene Sicherheitsrisiko vermeiden.

Das auf dieser Silylierungstechnik basierende Herstellungsverfahren wird ausführlich in der deutschen Patentanmeldung 195 02 453 beschrieben.

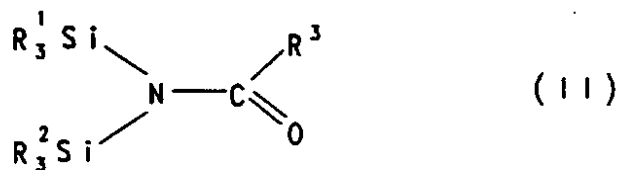
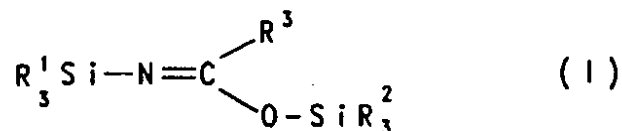
Da jedoch die oben beschriebenen chlorfreien Silylierungsmittel experimentell nur sehr aufwendig darzustellen und im industriellen Maßstab derzeit nicht verfügbar sind, ist die weiter oben beschriebene Problematik der sehr hohen Verfahrenskosten durch diese außerordentlich teuren chlorfreien Silylierungsmittel nicht gelöst.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten SiO_2 -Aerogelen bereitzustellen, das nicht die Nachteile aufweist, die sich aus dem Stand der Technik ergeben, wie zum Beispiel einerseits die Bildung von Abspaltungsprodukten oder gar

Umsetzungsprodukten, die sowohl sicherheitstechnische als auch verfahrenstechnische Probleme aufweisen und andererseits die Verwendung von schwer zugänglichen und im industriellen Maßstab derzeit nicht verfügbaren Silylierungsmitteln, die ihrerseits außerordentlich hohe Verfahrenskosten verursachen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen, bei dem man

- a) ein silikatisches Lyogel oder Hydrogel vorlegt,
- b) gegebenenfalls das in Schritt a) hergestellte Gel einem ganz oder teilweisen Lösungsmitteltausch zu einem organischen Lösungsmittel unterwirft,
- c) das in Schritt a) oder b) erhaltene Gel mit mindestens einem Silylierungsmittel umsetzt,
- d) gegebenenfalls das in Schritt c) erhaltene silylierte Gel mit einem organischen Lösungsmittel wäscht, und
- e) das in Schritt c) oder d) erhaltene Gel unterkritisch trocknet, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das in Schritt a) oder b) erhaltene Gel in Schritt c) mit mindestens einem chlorfreien Silylierungsmittel der Formel I und/oder II umsetzt,



wobei R^1 , R^2 , R^3 unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, ein Wasserstoffatom, ein linearer oder verzweigter C_1 - C_6 -Alkyl-, ein Cyclohexyl- oder Phenyl-Rest ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt a) ein silikatisches Lyogel vorgelegt, das durch Hydrolyse und Kondensation von Si-Alkoxiden in einem organischen Lösungsmittel mit Wasser erhältlich ist. Als Si-Alkoxid wird ein Tetraalkoxysilan, vorzugsweise Tetraethoxy- oder Tetramethoxysilan verwendet. Das organische Lösungsmittel ist dabei vorzugsweise ein Alkohol, besonders bevorzugt Ethanol oder Methanol, dem bis zu 20 Vol.-% Wasser zugesetzt sein können.

Bei der Hydrolyse und Kondensation der Si-Alkoxide in einem organischen Lösungsmittel mit Wasser können in einem ein- oder zweistufigen Schritt als Katalysatoren Säuren und/oder Basen zugesetzt werden.

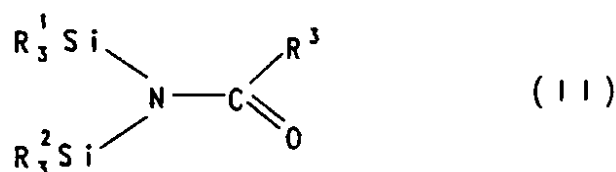
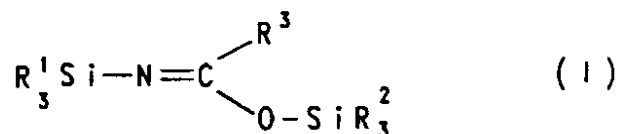
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt a) ein silikatisches Hydrogel vorgelegt, das dadurch hergestellt wird, daß man eine wäßrige Wasserglaslösung mit Hilfe eines sauren Ionenaustauscherharzes oder einer Mineralsäure auf einen pH-Wert ≤ 3 bringt, die dabei entstandene Kieselsäure durch Zugabe einer Base zu einem SiO_2 -Gel polykondensiert und, falls eine Mineralsäure benutzt wurde, das Gel mit Wasser gegebenenfalls elektrolytfrei wäscht. Dabei wird im allgemeinen Natrium- und/oder Kaliumwasserglas verwendet. Als Ionenaustauscherharz wird vorzugsweise ein saures Harz verwendet, wobei insbesondere solche geeignet sind, die Sulfonsäuregruppen enthalten. Falls Mineralsäuren eingesetzt werden, sind vor allem Salzsäure und Schwefelsäure geeignet.

Als Base wird vorzugsweise NH_4OH , NaOH , KOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$ und/oder kolloidale Kieselsäure eingesetzt. Falls eine Mineralsäure verwendet wurde, sollte das mit Hilfe der Base erzeugte SiO_2 -Gel gegebenenfalls mit Wasser elektrolytfrei gewaschen werden. Vorzugsweise wird dabei solange gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser dieselbe elektrische Leitfähigkeit aufweist wie entmineralisiertes Wasser. Vor dem Waschen läßt man das Gel vorzugsweise altern, und zwar im allgemeinen bei 0 bis 150°C , vorzugsweise bei 80 bis 130°C , und einem pH-Wert von 4 bis 11, vorzugsweise 4 bis 9. Die Zeit dafür beträgt im allgemeinen 10 Sekunden bis 48 Stunden, vorzugsweise 10 Sekunden bis 5 Stunden.

Der Schritt a) wird im allgemeinen bei einer Temperatur zwischen dem Gefrierpunkt der Lösung und dem Siedepunkt des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches durchgeführt.

Als organische Lösungsmittel werden in Schritt b) im allgemeinen aliphatische Alkohole, Ether, Ester oder Ketone sowie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Man kann auch Gemische aus den genannten Lösungsmitteln verwenden. Bevorzugte Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, n-Hexan, n-Heptan und Toluol. Besonders bevorzugt wird in Schritt b) Aceton als Lösungsmittel verwendet.

In Schritt c) wird das lösungsmittelhaltige Gel mit mindestens einem chlorfreien Silylierungsmittel der Formel I und/oder II umgesetzt,



wobei R^1 , R^2 , R^3 unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, ein Wasserstoffatom, ein linearer oder verzweigter C_1 - C_6 -Alkyl-, ein Cyclohexyl- oder ein Phenyl-Rest ist.

Vorzugsweise ist R^1 und R^2 gleich oder verschieden, jeweils eine Methyl- oder Ethylgruppe und R^3 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe.

Besonders bevorzugt ist N,O-Bis(trimethylsilyl)acetamid (Formel I: $R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$).

Die Umsetzung wird vorzugsweise bei 0 bis 100°C im wässrigen bzw. ganz oder teilweise wasserfreiem organischen Lösungsmittel durchgeführt, wobei man bevorzugt diejenigen Lösungsmittel verwendet, die auch beim Lösungsmitteltausch in Schritt b) eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist Aceton.

Die Silylierung kann gegebenenfalls mit katalytischen Mengen an Säure oder Base durchgeführt werden. Katalytische Mengen bedeutet, daß die Menge an Säure oder Base weniger als 1 Gew.-% bezogen auf das Naßgel beträgt. Als Säure wird dabei im allgemeinen eine gängige Säure wie z.B. HCl, H₂SO₄ oder Essigsäure verwendet, als Base eine gängige Base wie z.B. NH₄OH, NaOH, KOH oder Al(OH)₃. Es ist jedoch auch Trimethylchlorsilan (TMCS) geeignet.

Die Silylierung kann gegebenenfalls auch unter Druck, vorzugsweise bis 25 bar, durchgeführt werden.

Bei der Umsetzung des Gels mit den erfindungsgemäßen, chlorfreien Silylierungsmitteln der Formel I und/oder II werden neutrale Amide gebildet. Bei der Verwendung von N,O-Bis(trimethylsilyl)acetamid entsteht auf diese Weise Acetamid als Abspaltungsprodukt, das in Wasser und dem bevorzugt verwendeten Aceton löslich ist.

Dadurch, daß das N,O-Bis(trimethylsilyl)acetamid in Anwesenheit von Wasser ein reaktives Silylierungsmittel darstellt, kann zumindest auf einen Teil des aufwendigen und kostenintensiven Lösungsmitteltauschs vor der Silylierung verzichtet werden.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der, daß bei der Silylierung mit den erfindungsgemäßen, chlorfreien Silylierungsmitteln kein

HCl-Gas entsteht, und deshalb auch keine korrosiven, chlorhaltigen Nebenprodukte.

In Schritt d) kann das silylierte Gel mit einem organischen Lösungsmittel gewaschen werden. Als organische Lösungsmittel werden im allgemeinen aliphatische Alkohole, Ether, Ester oder Ketone sowie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Man kann auch Gemische aus den genannten Lösungsmitteln verwenden. Bevorzugte Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, n-Hexan, n-Heptan und Toluol. Besonders bevorzugt wird Aceton als Lösungsmittel verwendet.

In Schritt e) wird das gewaschene Gel unterkritisch getrocknet, vorzugsweise bei Temperaturen von -30 bis 200°C, besonders bevorzugt 0 bis 100°C, sowie Drücken vorzugsweise von 0,001 bis 20 bar, besonders bevorzugt 0,01 bis 5 bar, insbesondere 0,1 bis 2 bar, beispielsweise durch Strahlungs-, Konvektions- und/oder Kontakt Trocknung. Die Trocknung wird vorzugsweise so lange fortgeführt, bis das Gel einen Lösungsmittel-Restgehalt von weniger als 0,1 Gew.-% aufweist. Die bei der Trocknung erhaltenen Aerogele sind dauerhaft hydrophob.

In einer weiteren Ausführungsform kann das Gel je nach Anwendung vor der Silylierung noch einer Netzwerkverstärkung unterworfen werden. Dies geschieht, indem man das erhaltene Gel mit einer Lösung eines zur Kondensation befähigten Orthosilikates der Formel $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$, vorzugsweise einem Alkyl- und/oder Arylorthosilikat, wobei $n = 2$ bis 4 ist und R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoffatome, lineare oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkyl-, Cyclohexyl- oder Phenyl-Reste sind, oder mit einer wäßrigen Kieselsäure-Lösung umsetzt.

Für viele Anwendungen von Aerogelen, bei denen vor der Oberflächenmodifikation weitere Komponenten zugesetzt werden, ist es besonders vorteilhaft, auf eine stark saure Silylierung, wie im Fall von Chlorsilanen, verzichten zu können, ohne die Funktion der Oberflächenmodifizierung einzubüßen.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen Aerogele finden vorzugsweise Verwendung als Wärmeisolationsmaterialien.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben, ohne jedoch dadurch beschränkt zu werden.

Die Wärmeleitfähigkeiten in den Beispielen werden mit einer Heizdrahtmethode (s. z.B. O. Nielsson, G. Rüschenpöhler, J. Groß, J. Fricke, High Temperatures - High Pressures, Vol. 21, 267-274 (1989)) gemessen.

Beispiel 1

1 l einer Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 8 Gew.-% SiO_2 und einem $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ Verhältnis von 1:3,3) wird zusammen mit 0,5 l eines sauren Ionenaustauscherharzes (Styroldivinylbenzolcopolymer mit Sulfonsäuregruppen, handelsüblich unter dem Namen "Duolite C20") gerührt, bis der pH-Wert der wäßrigen Lösung 2,7 ist. Anschließend wird das Ionenaustauscherharz abfiltriert und die wäßrige Lösung mit 1 molarer NaOH-Lösung auf einen pH-Wert von 5,0 eingestellt. Danach wird das entstandene Hydrogel 5 Stunden bei 85°C gealtert und anschließend das Wasser mit Aceton so lange extrahiert, bis der Wassergehalt im Gel unter 1 Gew.-% liegt. Anschließend wird das acetonehaltige Gel mit 5 Gew.-% N,O-Bis(trimethylsilyl)acetamid, 0,1 Gew.-% TMCS und einer äquimolaren Menge an Wasser (bezogen auf N,O-Bis(trimethylsilyl)acetamid) 3 Stunden bei 50°C silyliert (5 Gew.-% N,O-

Bis(trimethylsilyl)acetamid und 0,1 Gew.-% TMCS bezogen auf das nasse Gel) und anschließend mit 3 l Aceton gewaschen. Die Trocknung des Gels erfolgt an Luft (3 Stunden bei 40°C, dann 2 Stunden bei 50°C und 12 Stunden bei 150°C).

Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,2 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 500 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,018 W/mK.

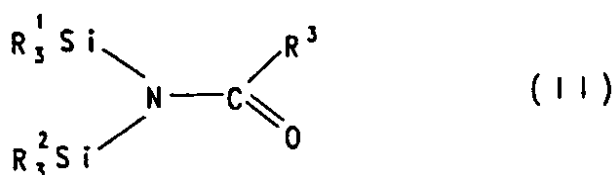
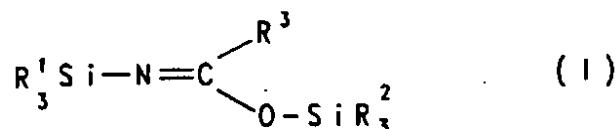
Beispiel 2

Die Herstellung des Hydrogels erfolgt wie im Beispiel 1 beschrieben. Danach wird das entstandene Hydrogel 5 Stunden bei 85°C gealtert und anschließend das Wasser mit Aceton so lange extrahiert, bis der Wassergehalt im Gel bei 25 Gew.-% liegt. Anschließend wird das acetonhaltige Gel mit 5 Gew.-% N,O-Bis(trimethylsilyl)acetamid und 0,1 Gew.-% TMCS 3 Stunden bei 50°C silyliert (5 Gew.-% N,O-Bis(trimethylsilyl)acetamid und 0,1 Gew.-% TMCS bezogen auf das nasse Gel) und anschließend mit 3 l Aceton gewaschen. Die Trocknung des Gels erfolgt an Luft (3 Stunden bei 40°C, dann 2 Stunden bei 50°C und 12 Stunden bei 150°C).

Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,25 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 560 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,025 W/mK.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen, bei dem man
- a) ein silikatisches Lyogel oder Hydrogel vorlegt,
 - b) gegebenenfalls das in Schritt a) hergestellte Gel einem ganz oder teilweisen Lösungsmitteltausch zu einem organischen Lösungsmittel unterwirft,
 - c) das in Schritt a) oder b) erhaltene Gel mit mindestens einem Silylierungsmittel umsetzt,
 - d) gegebenenfalls das in Schritt c) erhaltene silylierte Gel mit einem organischen Lösungsmittel wäscht, und
 - e) das in Schritt c) oder d) erhaltene Gel unterkritisch trocknet, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt a) oder b) erhaltene Gel in Schritt c) mit mindestens einem chlorfreien Silylierungsmittel der Formel I und/oder II umsetzt,



wobei R^1 , R^2 , R^3 unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, ein Wasserstoffatom, ein linearer oder verzweigter C_1 - C_6 -Alkyl-, ein Cyclohexyl- oder ein Phenyl-Rest ist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein silikatisches Lyogel vorlegt, das durch Hydrolyse und Kondensation von Si-Alkoxiden in einem organischen Lösungsmittel mit Wasser erhältlich ist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein silikatisches Hydrogel vorlegt, das dadurch hergestellt wird, daß man eine wäßrige Wasserglaslösung mit Hilfe eines sauren Ionenaustauscherharzes oder einer Mineralsäure auf einen pH-Wert ≤ 3 bringt, die dabei entstandene Kieselsäure durch Zugabe einer Base zu einem SiO_2 -Gel polykondensiert und falls eine Mineralsäure benutzt wurde, das Gel mit Wasser elektrolytfrei wäscht.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Base NH_4OH , NaOH , KOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$ und/oder kolloidale Kieselsäure einsetzt.
5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt a) erhaltene SiO_2 -Gel bei 0 bis 150°C und einem pH-Wert von 4 bis 11 für eine Dauer von 10 Sekunden bis 48 Stunden altern läßt.
6. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt b) als organisches Lösungsmittel Methanol, Ethanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, n-Hexan, n-Heptan und/oder Toluol einsetzt.
7. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt a) oder b) erhaltene Gel vor der Silylierung mit einer Lösung eines zur Kondensation befähigten Orthosilikates der Formel $\text{R}^1_{4-n}\text{Si}(\text{OR}^2)_n$, vorzugsweise einem Alkyl- und/oder Arylorthosilikat, wobei $n = 2$ bis 4 ist und R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoffatome, lineare oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkyl-, Cyclohexyl- oder Phenyl-Reste sind, oder mit einer wäßrigen Kieselsäure-Lösung umsetzt.
8. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt c) das lösungsmittelhaltige Gel mit mindestens einem chlorfreien Silylierungsmittel der Formel I und/oder II umsetzt,

wobei R^1 und R^2 , gleich oder verschieden, jeweils eine Methyl- oder Ethylgruppe und R^3 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt c) das lösungsmittelhaltige Gel mit N,O-Bis(trimethylsilyl)acetamid umsetzt.
10. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Schritt c) in Gegenwart katalytischer Mengen an Säure oder Base durchführt.
11. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Schritt c) in einem organischen Lösungsmittel bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 100°C durchführt.
12. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Silylierung unter Druck durchführt.
13. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man das erhaltene silylierte Gel in Schritt d) mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel wäscht, bevor man es in Schritt e) trocknet.
14. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt e) das silylierte Gel bei -30 bis 200°C und 0,001 bis 20 bar trocknet.
15. Verwendung eines Aerogels, das nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14 erhältlich ist, als Wärmeisulationsmaterial.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/02894

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C01B33/16 C04B14/06 //C04B30/00,14:06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 658 513 (HOESCHT AG.) 21 June 1995 see the whole document & DE,A,43 42 548 cited in the application ---	1-15
Y	JOURNAL OF CHROMATOGRAPHIE, vol. 11, no. 16, 1 January 1988, pages 3375-3384, XP000603178 KENNETH D. MC MURTREY: "Reaction of silica gel with trimethylsilyl donors under conditions useful forend-capping HPLC bonded phase packings" see the whole document ---	1-15
A	US,A,5 110 784 (WILLIAMS & AL.) 5 May 1992 see claims 1,13,14 see page 4, line 34 - page 5, line 31 see example 2 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 September 1996

Date of mailing of the international search report

29.10.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/02894

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-658513	21-06-95	DE-A- 4342548	22-06-95
		JP-A- 7257918	09-10-95

US-A-5110784	05-05-92	CA-A- 2007821	16-07-91
		EP-A- 0437911	24-07-91
		US-A- 4950635	21-08-90
		US-A- 4950634	21-08-90
		CA-A- 1245208	22-11-88
		EP-A- 0161058	13-11-85
		JP-C- 1837221	11-04-94
		JP-A- 60231741	18-11-85

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 96/02894

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C01B33/16 C04B14/06 //C04B30/00,14:06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP,A,0 658 513 (HOESCHT AG.) 21.Juni 1995 siehe das ganze Dokument & DE,A,43 42 548 in der Anmeldung erwähnt ---	1-15
Y	JOURNAL OF CHROMATOGRAPHIE, Bd. 11, Nr. 16, 1.Januar 1988, Seiten 3375-3384, XP000603178 KENNETH D. MC MURTREY: "Reaction of silica gel with trimethylsilyl donors under conditions useful forend-capping HPLC bonded phase packings" siehe das ganze Dokument ---	1-15

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27.September 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29.10.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rigondaud, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,5 110 784 (WILLIAMS & AL.) 5.Mai 1992 siehe Ansprüche 1,13,14 siehe Seite 4, Zeile 34 - Seite 5, Zeile 31 siehe Beispiel 2 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02894

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-658513	21-06-95	DE-A- 4342548	22-06-95
		JP-A- 7257918	09-10-95

US-A-5110784	05-05-92	CA-A- 2007821	16-07-91
		EP-A- 0437911	24-07-91
		US-A- 4950635	21-08-90
		US-A- 4950634	21-08-90
		CA-A- 1245208	22-11-88
		EP-A- 0161058	13-11-85
		JP-C- 1837221	11-04-94
		JP-A- 60231741	18-11-85
